



Transiciones de fase en sistemas coloidales bidimensionales

SERGIO MEJÍA ROSALES*

Los sistemas de partículas en dos dimensiones difieren de los de tres dimensiones en una amplia gama de características. Aun en un mundo tridimensional como el nuestro, el papel tan importante que tienen las superficies y las interfases es constantemente reafirmado de muy diversas maneras y en campos muy disímiles. Así, por ejemplo, se estudian las membranas celulares y monocapas de moléculas tomando ventaja de las herramientas que ya existen para sistemas tridimensionales, aunque modificándolas lo necesario para usarse en dos dimensiones. Asimismo, es cada vez más común encontrar desarrollos de técnicas originalmente ideadas para sistemas bidimensionales, sobre todo cuando éstos no tienen una contraparte tridimensional. El presente trabajo trata con sistemas de este tipo, con sus interacciones dominantes y con algunos fenómenos interesantes que pueden observarse bajo condiciones específicas. Aunque los modelos aquí presentados son de características suficientemente generales, como para poder describir distintos sistemas físicos, en esta ocasión centraremos nuestra atención en sistemas de partículas coloidales de látex suspendidas en una interfase agua-aire, que se sabe presentan una fenomenología no completamente comprendida, pues tales partículas

interaccionan de manera que se puede considerar contraintuitiva, y se organizan entre éstas formando estructuras que recuerdan las de otros sistemas bidimensionales de naturaleza muy diferente a la de las suspensiones coloidales.

A pesar de que los coloides (que se pueden definir de manera libre como *suspensiones de partículas micrométricas*) se han venido estudiando por más de un siglo,¹ la naturaleza de las interacciones relevantes en su comportamiento comenzó a comprenderse hace apenas unas décadas, a través del estudio de las fuerzas de dispersión² que explican, entre otros fenómenos, la coagulación y la cristalización de van der Waals.³ Simultáneamente, con este conocimiento creció el conjunto de materiales disponibles y de técnicas de visualización,⁴ lo que ha permitido la producción y caracterización de una enorme variedad de sistemas coloidales de diversos grados de complejidad. Así, la importancia de los coloides en la vida humana es difícil de subestimar, y no sólo por sus usos como agentes externos, pues, como apunta J. Israelachvili: “cada uno de nosotros es un gran sistema biocoloidal compuesto por alrededor de 75% de agua, y lo mismo casi todos los otros organismos vivos”.⁵

* Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, UANL.

Antecedentes

En uno de los trabajos pioneros sobre partículas coloidales esféricas, Pieranski⁶ propone que, para el caso de partículas de látex de unas pocas micras de diámetro suspendidas en una superficie de agua, los iones liberados por grupos sulfónicos provocan una distribución de carga eléctrica, circundando las regiones próximas a la superficie de la partícula en contacto con el agua. En una primera aproximación, una situación como ésta podría modelarse a través de dipolos eléctricos, aunque este modelo no es suficiente para explicar los resultados que Gómez-Guzmán⁷ y otros⁸⁻¹⁰ han obtenido por observaciones realizadas con técnicas de videomicroscopía. Gómez-Guzmán⁷ calcula a bajas densidades la función de correlación a pares $g(r)$ de las partículas coloidales, que se puede entender como una medida de la probabilidad de que una partícula encuentre a una de sus vecinas a una distancia r . La figura 1 muestra estos resultados.

A bajas densidades, el potencial de fuerza media $U_{mf}(r)$ entre partículas puede aproximarse a través de la función de correlación a pares:

$$U_{mf}(r)/kT = -\ln[g(r)], \quad (1)$$

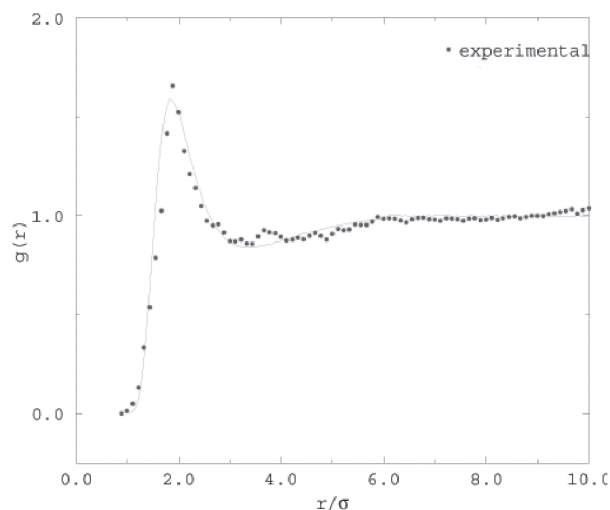


Fig. 1. Función de correlación a pares para un sistema de partículas coloidales suspendidas en agua. La línea continua es sólo auxilio visual. La distancia se presenta en función del diámetro nominal de la partícula.

por lo que, como puede inferirse de la figura 1, las partículas están sometidas a un mínimo de potencial, seguido de un máximo local, a distancias de separación de alrededor del doble del diámetro de una de éstas, lo que implica interacciones atractivas a esas distancias.

Arreglos experimentales de partículas a más altas densidades muestran que las partículas se organizan entre éstas para formar dominios de cúmulos circulares, estructuras celulares (similares a espumas de jabón bidimensionales), bandas paralelas, e inclusive formaciones laberínticas.¹¹⁻¹³ Todas estas formaciones son en sí mismas evidencia de atracciones atractivas de largo alcance (donde largo alcance significa micras de distancia), lo que de entrada se contrapone a lo que intuitivamente se esperaría en un sistema de partículas idénticas cargadas con el mismo tipo de distribución de carga. Las teorías de campo medio fallan en predecir estas atracciones, y aun cuando diversas teorías tratan de explicar este perfil de potencial con mayor o menor éxito, muchas preguntas aún se encuentran sin respuesta contundente en este sentido.

Simulaciones

Para investigar cuál es el papel de un mínimo seguido de un máximo en el potencial de interacción a pares, en la formación de estructuras que se observan en los sistemas coloidales bidimensionales, se realizaron diversas series de simulaciones numéricas con la técnica de Monte Carlo, utilizando el algoritmo de Metropolis. Como el presente estudio se concentra en analizar cómo un potencial formado por una serie de máximos y mínimos induce la formación de distintas fases estructurales, se decidió utilizar un modelo de potencial discontinuo formado por una serie de potenciales escalón positivos y negativos. La elección de esta forma funcional es adecuada en más de un sentido, pues además de permitir que las simulaciones se realicen con rapidez (y esto es esencial cuando se desea hacer un barrido en regiones grandes del espacio termodinámico), los códigos son sencillos de implementar, y es posible controlar las características básicas del potencial con unos pocos parámetros,^{14,15} la figura 2 muestra uno de los potenciales

utilizados, en el que se centrará para la discusión de resultados.

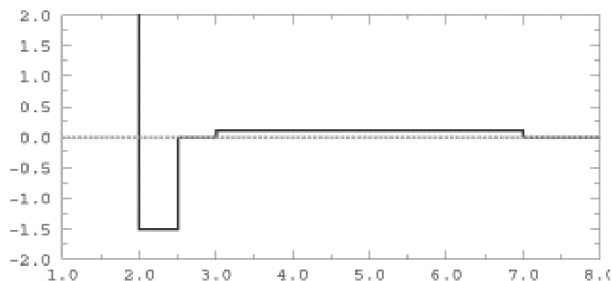


Fig. 2. Potencial discontinuo utilizado en las simulaciones Monte Carlo. El potencial presenta un máximo absoluto de altura 5 al contacto, no mostrado en la figura. La energía potencial está en unidades de kT .

Se realizaron diversas series de corridas, tanto en el ensamble canónico (es decir, en condiciones en donde el número de partículas, el volumen y la temperatura son variables controladas), como en el ensamble isotérmico-isobárico (número de partículas, presión y temperatura constantes).^{16, 17} Los sistemas estaban compuestos por 504 partículas. Como es común en este tipo de simulaciones, se utilizaron tanto la convención de imagen mínima como condiciones periódicas de frontera. El número de pasos de simulación no fue siempre el mismo para todas las corridas, pues el número de pasos mínimo requerido para alcanzar el equilibrio térmico dependía de la región del espacio termodi-

námico que se muestreaba. Con todo, el menor número de pasos utilizado fue de 10^7 , en bajas densidades, llegando incluso hasta 10^9 en densidades próximas a las transiciones de fase, pues es precisamente en las regiones cercanas a los puntos críticos donde el algoritmo encuentra los mayores problemas de estabilidad térmica.

Las series de simulaciones se realizaron aumentando la presión a una misma temperatura, para, una vez realizado el barrido en presiones, aumentar el valor de temperatura y comenzar de nuevo a bajas densidades. La figura 3 muestra algunas configuraciones típicas de los sistemas, a diferentes valores de densidad y temperatura. Se obtuvieron cinco isotermas, a valores de temperatura reducida de $T_1^* = 0.5$, $T_1^* = 0.8$, $T_1^* = 1.0$, $T_1^* = 1.2$ y $T_1^* = 1.5$, donde la unidad es la profundidad del mínimo del potencial. Una vez alcanzado el equilibrio termodinámico, se calculó tanto la función de correlación a pares, $g(r)$, como la función de correlación orientacional, $g_o(r)$, definida a través de

$$g_o(r) = \frac{\langle \exp i6\theta(r) \exp i6\theta(0) \rangle}{g_b(r)} \quad (2)$$

donde $\theta(r)$ es el ángulo del enlace que forma la partícula con su vecina situada a una distancia r , y $g_b(r)$ es la función de correlación a pares de los centros de los enlaces. El interés en estas funciones, tanto la traslacional, o $g(r)$, como la

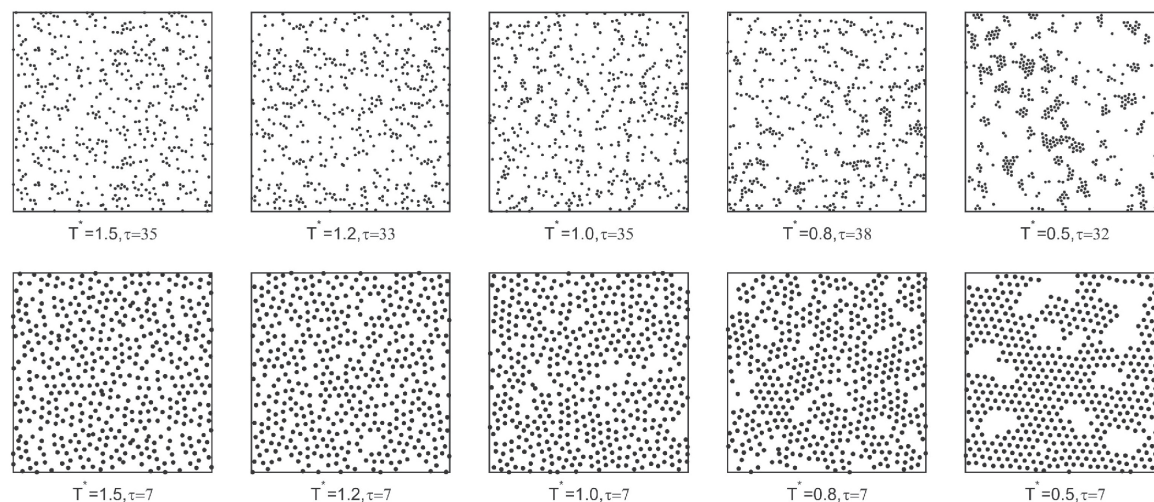


Fig. 3. Configuraciones típicas del sistema de 504 partículas, a diferentes densidades y temperaturas. Puede notarse la formación de cúmulos a bajas concentraciones. Cuando la temperatura se eleva, se favorece la formación de estructuras de tipo cadena.

orientacional, $g_6(r)$, radica en que, por el tipo de decaimiento que éstas presenten, es posible inferir la fase estructural del sistema.

Resultados

Bajas densidades

En el régimen de bajas densidades se puede observar la formación de distintas estructuras, dependiendo de la temperatura del reservorio. En la figura 3 se muestran algunas de las configuraciones típicas a distintas temperaturas, para dos distintos valores de densidad (en la gráficas, τ tiene unidades de inverso de densidad, pues $\tau = 2/\sqrt{3}\rho$). En la figura se puede notar que el efecto del pozo de potencial al valor más bajo de temperatura, $T^* = 0.5$, es la aglomeración de partículas formando dominios. De hecho, incluso a bajas densidades, los cúmulos de partículas permanecen pequeños (del orden de una docena de partículas), lo que puede atribuirse a la existencia del *hombro* cuadrado de potencial de largo alcance.

Cuando la densidad se incrementa a valores que típicamente corresponden al estado líquido, el área disponible para las partículas no es la adecuada para llevar el sistema a la cristalización, y se generan regiones huecas en una red triangular bien estructurada. Este tipo de separación de fases –coexistencia de regiones de alto número de partículas con regiones prácticamente vacías– se ha observado en sistemas reales en el laboratorio.

Cuando la temperatura aumenta, si la densidad no es muy grande, las partículas tienden a ordenarse en pequeñas cadenas de longitud no mayor a unos pocos diámetros. El ordenamiento entre las cadenas no es muy evidente mientras la densidad es baja, pero al aumentar la concentración las cadenas comienzan a mostrar un mayor alineamiento. En el caso en que la densidad es tal que se llega a la separación de fases, algunas de estas cadenas pasan a formar parte de los bordes que definen la frontera entre las fases.

Altas densidades

Los resultados finales de las series de simulaciones

se utilizaron para construir las curvas de temperatura constante que se muestran en la figura 4, donde la presión bidimensional reducida $\pi - \frac{\sqrt{6}}{3}P$ se grafica contra la densidad inversa τ . Aquí se puede notar que para $T^* = 1.5$ el sistema pasa de la fase líquida a la cristalización, mientras que para temperaturas de $T^* = 1.2$ y más bajas, el sistema cristaliza a través de una transición discontinua. La figura 5 muestra tanto configuraciones como funciones de correlación traslacional y orientacional para distintos estados termodinámicos a $T^* = 0.8$, identificados con las mismas etiquetas que se usaron en la figura 4. En las configuraciones se han marcado las partículas con distintos tonos según su número de coordinación, es decir, su número de vecinos inmediatos. Los números de coordinación se calcularon a través de la construcción de polígonos de Voronoi. De la inspección de las configuraciones y funciones de correlación, se encontró que, cuando el sistema se halla en el estado etiquetado con la letra *h*, la fase es muy próxima a la de un cristal perfecto: los máximos en la $g(r)$ corresponden en posición y altura a lo esperado para una red triangular, y el que la $g_6(r)$ tienda a un valor constante cercano a la unidad, prácticamente a cualquier valor de r , asegura que el sistema tiene orden orientacional de largo alcance, además del orden traslacional. Al otro lado de la curva, en el punto etiquetado como *e*, las funciones de correlación son típicas del estado líquido,

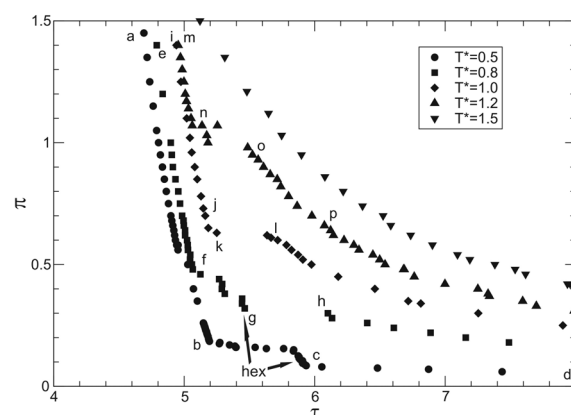


Fig. 4. Isotermas en el plano presión-densidad inversa, donde se puede observar la transición de cristalización. A la izquierda del punto *c* y en el punto *g* se muestran las regiones en las que el sistema aparece en fase hexática. Otros puntos están etiquetados para su discusión en el texto.

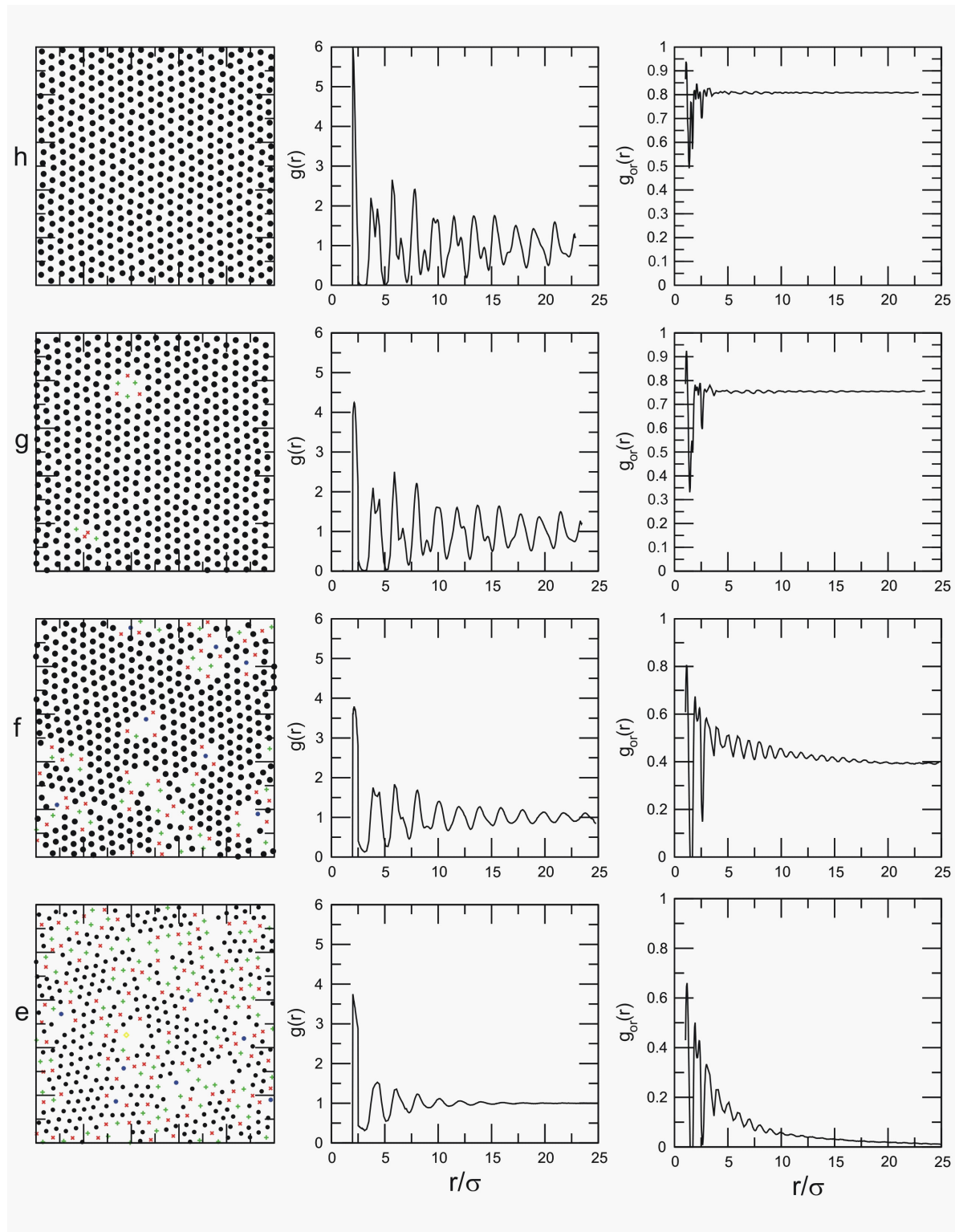


Fig. 5. Configuración, función de correlación traslacional y función de correlación orientacional para cuatro diferentes estados del sistema a $T=0.8$. En las configuraciones, las x representan coordinación 5, los círculos representan coordinación 6, y los + representan coordinación 7 (ver texto).

con orden orientacional y traslacional sólo de corto alcance. El punto etiquetado como *g* y la región cercana al punto *c* son particularmente interesantes, pues aunque el sistema muestra orden traslacional, su orden orientacional no es de largo alcance. Estas características son propias de lo que se conoce como fase hexática, y la presencia de esta fase en el diagrama puede interpretarse como evidencia de que la transición sólido-líquido para estos sistemas es guiada por la aparición espontánea de dislocaciones a pares. Las dislocaciones, cuando se encuentran en pares –una de número de coordinación 5 y una de número de coordinación 7–, rompen con el orden orientacional de la estructura sin afectar el orden traslacional en el largo alcance.

Conclusiones

A través de un conjunto de simulaciones con la técnica de Monte Carlo se realizó un estudio en el espacio termodinámico de las fases estructuradas de una suspensión coloidal bidimensional. Del análisis de las distintas isothermas obtenidas se concluye que el proceso de cristalización del sistema coloidal ocurre a través de una fase hexática en la que existe orden traslacional de largo alcance, pero el orden orientacional es a alcances cortos. La transición de sólido a líquido hexático se produce por la aparición espontánea de dislocaciones en la red, en aparente concordancia con la teoría de Kosterlitz-Thouless para transiciones de fase en sistemas bidimensionales. De estos resultados se puede inferir que sistemas bidimensionales con otros tipos de interacciones –cristales de Wigner, vórtices en películas superconductoras– pueden presentar fases estructurales similares a las de los sistemas coloidales, lo que será investigado en trabajos futuros.

Agradecimientos

Se reconoce el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, a través del proyecto de Ciencia Básica 43772, y de la Universidad Autónoma de Nuevo León, a través del proyecto Paicyt CA1012-04.

Resumen

Se realizaron simulaciones numéricas de sistemas de partículas coloidales estabilizadas por carga, usando un algoritmo Monte Carlo para ensambles isotérmico-isobáricos. En las simulaciones se utilizó un potencial a pares discretizado que, hecho en sí mismo interesante, puede usarse apropiadamente para modelar las interacciones a pares de partículas coloidales en una interfase aire-agua. El potencial está formado por un mínimo secundario seguido por un máximo más débil y de más largo alcance, ambos de orden kT . La parte repulsiva del potencial rige la formación de cúmulos a bajas densidades y temperaturas. A densidades mayores y presiones intermedias hay formación de regiones huecas en el sistema. El análisis de isothermas y de las funciones de correlación orientacional y traslacional muestra la presencia de una fase hexática a bajas presiones y temperaturas, antes de que se dé la cristalización a presiones más altas.

Palabras clave: Monte Carlo, Coloides, Transiciones, Simulaciones.

Abstract

A system of charge-stabilized colloidal particles was numerically simulated using a Monte Carlo algorithm for Isobaric-isothermal ensembles. A discretized pair-wise potential was used in the simulation series that, interestingly enough, can be used to model the micron-range pair-wise interactions of colloidal particles at the air-water interface. The potential consist of a secondary minimum followed by a weaker longer-range repulsive maximum, both in a kT order. The repulsive part of the potential drives the clustering of particles at low densities and temperatures. At higher densities and intermediate surface pressures, pinned voids are formed. However, the analysis of isotherms, and the translational and orientational correlation functions show the presence of a hexatic phase at low surface pressures and temperatures before crystallization takes place at a higher surface pressure.

Keywords: Monte Carlo, colloids, transitions, simulations.

Referencias

1. D.F. Evans and H. Wennerstrom, *The Colloidal Domain*, (Wiley-VCH, New York, 1994).
2. H.B.G. Casimir and D. Polder, *Phys. Rev.* 73, 360 (1948).
3. P.M. Chaikin and T.C. Lubensky *Principles of Condensed Matter Physics*, (Cambridge, New York, 1995).
4. Ver, por ejemplo, D.G. Grier and C. Murray, en *Ordering and Phase Transitions in Charged colloids*, edited by A.K. Arora and B.V.R. Tata (VCH, New York, 1996).
5. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd. ed. (Academic, London, 1992).
6. P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.* 45, 569 (1980).
7. O. Gómez, Tesis de Maestría en Ciencias, Universidad Autónoma de San Luis Potosí (2000).
8. S. J. Mejía-Rosales, R. Gámez-Corrales, B. I. Ivlev, and J. Ruiz-García, *Physica A* 276, 30 (2000).
9. G. M. Kepler, and S. Fraden, *Phys. Rev. Lett.* 73, 356 (1994).
10. M. D. Carbajal-Tinoco, F. Castro-Roman, and J.L. Arauz-Lara, *Phys. Rev. E* 53, 3745 (1996).
11. G.Y. Onoda, *Phys. Rev. Lett.* 55, 226 (1985).
12. F. Ghezzi and J.C. Earnshaw, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 L517 (1997).
13. R. P. Sear, S. Chung, G. Markovich, W.M. Gelbart, and J.R. Heath, *Phys. Rev. E* 59, R6255 (1999).
14. P.C. Hemmer and G. Stell, *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 1284, M.R. Sadr-Lahijani, A. Scala, S.V. Buldyrev, and H.E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* 81, 4895 (1998).
15. R. P. Sear and W.M. Gelbart, *J. Chem. Phys.* 110, 4587 (1999).
16. M. P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Oxford, New York, 1987).
17. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, (Academic, San Diego, 1996).

Recibido: 21 de octubre de 2005

Aceptado: 24 de marzo de 2006